

二维铁电材料调控下的石墨烯超灵敏太赫兹探测器

王雪妍^{1,2}, 张毅闻¹, 王林^{1,2*}, 陈效双²

(1. 上海师范大学 数理学院, 上海 200080;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要: 石墨烯具有缺陷密度低、易大面积转移、载流子迁移率高等优异特性, 但石墨烯具有的零带隙能带结构导致光生载流子寿命不高, 制约了其在高灵敏光电探测器的应用。本工作中利用铁电材料 CuInP_2S_6 (CIPS) 做顶栅来调控石墨烯的光电特性, 探索了提升石墨烯太赫兹探测器灵敏度的可能性, 研究了基于铁电调控下的石墨烯光热电效应和等离子体波自混频效应的探测机理, 得到了高性能的石墨烯太赫兹探测器。在 40 mV 的偏置电压和 2.12 V 的栅压下, 该器件在 0.12 THz 波段辐射下达到了 0.5 A/W 的响应率, 响应时间为 1.67 μs , 噪声等效功率为 0.81 nW/Hz^{1/2}。在 0.29 THz 波段辐射下仍达到了 0.12 A/W 的响应率, 且噪声等效功率为 1.78 nW/Hz^{1/2}。该工作展示了二维铁电异质结构在太赫兹波段中的巨大应用前景。

关键词: 太赫兹探测; 石墨烯; 二维铁电

中图分类号: TN386.2 文献标识码: A

Highly sensitive graphene terahertz detection driven by two-dimensional ferroelectrics

WANG Xue-Yan^{1,2}, ZHANG Yi-Wen¹, WANG Lin^{1,2*}, CHEN Xiao-Shuang²

(1. Mathematics & Science College, Shanghai Normal University, Shanghai 200080, China;

2. State Key Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Graphene has the excellent characteristics of low defect density, easy large-area transfer and high carrier mobility. However, the zero-bandgap band structure of graphene leads to a short lifetime of photogenerated carriers, which restricts its application in highly sensitive photodetectors. In this work, ferroelectric material CuInP_2S_6 (CIPS) was used as the top gate to control the photoelectric characteristics of graphene, and the possibility of improving the sensitivity of graphene terahertz detector was explored. The detection mechanism of graphene photothermoelectric effect and plasma wave effect under ferroelectric control was studied, and a high-performance graphene detector was obtained. At 0.12 THz, the responsivity of detector at room temperature reaches 0.5 A/W, with the response time of 1.67 μs and the noise equivalent power (NEP) of 0.81 nW/Hz^{1/2} under a bias voltage of 40 mV and a gate voltage of 2.12 V. At 0.29 THz, the responsivity is determined to be 0.12 A/W, and a NEP is 1.78 nW/Hz^{1/2}. This work demonstrates the great potential of two-dimensional ferroelectric heterostructure at THz band.

Key words: terahertz detection, graphene, two-dimensional ferroelectric

PACS: 07.57.Hm, 85.60.Gz

引言

太赫兹波, 通常是指频率为 0.1~10 THz 的电磁

波^[1], 位于微波和红外之间。太赫兹波具有相干性好、透射性强、高带宽、高传输速率等诸多优点, 在通信、医疗、安检、天文学、生命科学等领域均有广

收稿日期: 2021-10-30, 修回日期: 2022-05-20

Received date: 2021-10-30, Revised date: 2022-05-20

基金项目: 上海市自然科学基金(21ZR1473800), 国家自然科学基金(U2031128)

Foundation items: Supported by Natural Science Foundation of Shanghai (21ZR1473800), and National Natural Science Foundation of China (U2031128)

作者简介 (Biography): 王雪妍 (1997-), 女, 黑龙江齐齐哈尔人, 硕士研究生, 主要研究领域为二维材料太赫兹探测器。E-mail: xueyan9797@163.com

*通讯作者 (Corresponding author): E-mail: wanglin@mail.sitp.ac.cn

泛的应用^[2]。经过近几十年的发展,伴随着材料技术和微纳加工技术的进步,太赫兹波段的电子学和光子学技术快速发展。太赫兹探测器是实现太赫兹光电转化的核心部分,也是太赫兹技术的核心之一。目前,典型的探测器如高莱太赫兹探测器、热释电探测器等已经实现商用^[3],并朝着高速度、高灵敏度和高度集成化方向前进。

自2004年Novoselov和Geim的团队^[4]通过机械剥离法制造出室温下稳定存在的单原子层石墨烯以来,二维材料在光电领域的应用获得了快速的发展。石墨烯是六边形碳原子构成晶体结构的二维零带隙材料,在狄拉克点附近,它的能量-波矢色散关系是线性的,电子或空穴的有效质量为零^[5]。单层石墨烯的迁移率可以达到 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,电阻率为 $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ ^[6],具有良好的导电性,并且石墨烯的透光率极高,吸收光的波长范围很广^[7]。石墨烯可以被看作一种无禁带半导体,通过化学掺杂和电学掺杂等方式,可以改变石墨烯的载流子浓度和费米能级^[8]。所以石墨烯凭借着出色的材料性能,石墨烯场效应晶体管比传统的硅基晶体管具有更高的迁移率和微缩空间。如何提高石墨烯场效应晶体管的性能是如今的一大研究热点,高介电常数的 HfO_2 和 Al_2O_3 比 SiO_2 调控的石墨烯场效应晶体管具有更高的迁移率。因此,栅极材料的选择是石墨烯场效应晶体管的关键,铁电材料具有介电系数大、自发极化、逆压电效应强等特点,可调控石墨烯的载流子浓度、迁移率,从而实现对石墨烯光电性能的调控^[9-10]。

铁电元件的小型化、集成化是当今铁电材料的发展趋势。但是尺寸效应、表面效应等制约了传统的铁电材料在纳米尺度下的应用^[11]。随着器件微型化的需求,寻找新型的二维铁电材料就尤为重要。2016年,刘政的研究团队^[12]发现在4 nm的少层 CuInP_2S_6 (CIPS)样品上仍具有极化可翻转的面外铁电性,这表明在二维材料领域寻找超薄铁电体的可行性。CIPS是典型的过渡金属硫代磷酸盐,其体结构为范德瓦尔斯亚铁电晶体,极化方向垂直于层状平面,其中的铁电性源于Cu、In离子在垂直方向的位移^[13]。CIPS的独特特性使之成为新型铁电异质结构的强力候选者。因此在本工作中,CIPS调控下的石墨烯场效应管具有高效调节能力,通过正向和反向扫描向铁电栅极施加电压,调节石墨烯载流子浓度,观察到明显的滞回曲线。并且CIPS调控下的

石墨烯场效应管具有良好的太赫兹探测性,可实现宽频、高速、高灵敏度、高信噪的探测,同时还可以实现调控石墨烯室温响应增强五倍,分析了器件的探测机理,为铁电材料应用在太赫兹波段提供了理论指导。

1 样品的制备与测试

将机械剥离后的石墨烯转移到高阻硅衬底上,通过紫外光刻和电子束蒸发沉积电极的源极和漏极(Cr/Au=10/90 nm)。然后采用干法定点转移技术将机械剥离的CIPS从聚二甲基硅氧烷(PDMS)转移到高阻硅衬底上。最后用电子束曝光和电子束蒸发沉积电极的栅极(Cr/Au=10/90 nm)。器件制造的过程如图1(a)所示。

图1(b)是器件的结构原理示意图,CIPS作为顶栅介质层,石墨烯作为导电沟道。图1(c)为器件的光学显微照片,光学显微镜主要用来测量器件的材料和器件电极的尺寸,蝶形电极沟道长度为4 μm ,整个蝶形器件结构的尺寸为80 $\mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ 。图1(d)为器件的AFM测试照片,AFM测试可以直接观测到材料的形貌和厚度,其中AFM测试结果表明,CIPS材料的厚度约为114 nm。

为了说明器件的太赫兹响应特性,采用如图1(e)所示的测试平台进行测试。其中,微波源内置的斩波器的调制频率范围是100 Hz到100 kHz。调制之后的太赫兹经过准直和聚焦后垂直入射到石墨烯太赫兹探测器件上。探测器输出的电信号先经过前置放大器(SR570)放大,然后在示波器或者锁相放大器(SR830)上显示。高莱探测器被用来标定太赫兹波的人射功率,太赫兹相机被用来标定光斑的尺寸,全部实验仪器都用集成的Labview控制软件操控。

2 结果与讨论

在光学测试之前,采用Keithley 4200半导体参数分析仪测量器件的电学特性。如图2(a)所示,CIPS调控下的石墨烯场效应管在栅压为0 V、 ± 1 V和 ± 3 V下的输出特性曲线是线性的,这表明了石墨烯和Cr/Au电极有着良好的欧姆接触。当铁电栅极电压从负电压扫描到正电压回到负电压时,石墨烯沟道的电导可以有效地被调节并带有稳定的滞回行为。所观察的滞回行为可以看作CIPS铁电滞后特性的反映,如图2(b)所示。由铁电极化引起的静电掺杂导致石墨烯的费米能级(E_f)的移动。相应

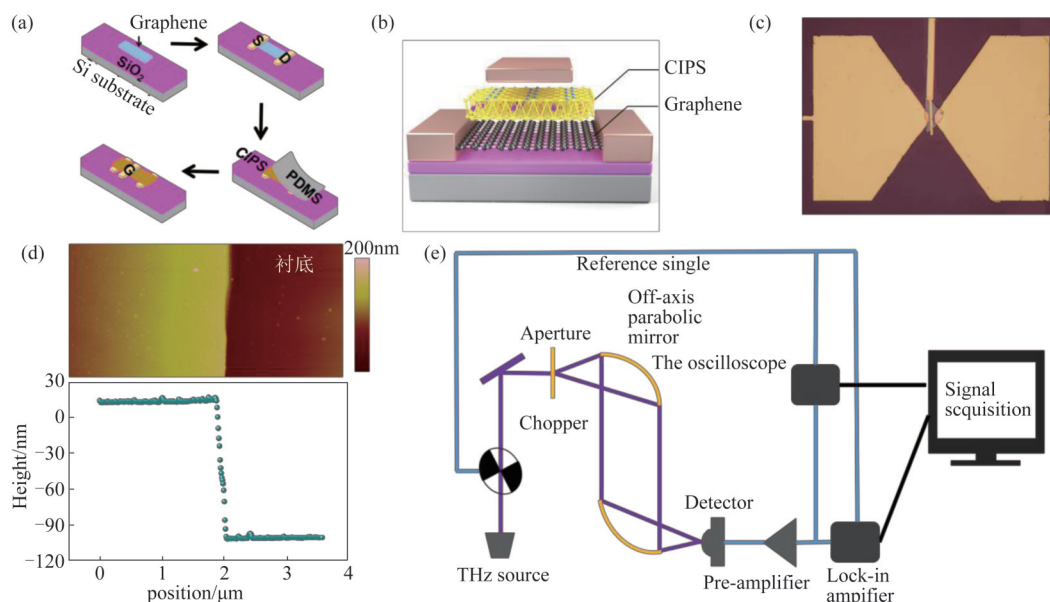


图1 (a) 器件的工艺流程, (b) 器件结构示意图, (c) 光学显微照片, (d) AFM测试照片, (e) 器件光电响应测试原理图
Fig. 1 (a) Process flow of the device, (b) schematic diagram of the device structure, (c) Optical micrograph of the device, (d) AFM test photos, (e) Schematic diagram of the photo response of the device

地, 器件的电阻会随之发生变化, 如图2(c)所示。当费米能级被调到狄拉克点时, 导电石墨烯沟道达到了最大电阻(R_{\max})状态, 分别在 $V_g=2.92\text{ V}$ 和 $V_g=2.94\text{ V}$ 时找到两个 R_{\max} 状态。图2(d-f)显示了CIPS调控石墨烯, 存在着未极化、极化向上和极化向下三种状态。不加栅压时, 石墨烯沟道处的费米能级(E_f)位于价带上。当处于 P_{up} 状态时, 费米能级(E_f)向下移动, 当处于 P_{down} 状态时, 费米能级(E_f)向上移动。

为了探究器件的光学特性, 我们分别在辐射波长为0.04 THz、0.12 THz和0.29 THz的太赫兹辐射下, 对器件的光电流、响应时间和响应率进行测试。为了提高太赫兹探测器的性能, 如图3(a)所示, 模拟了天线太赫兹耦合结构, 对天线的两端结构以及不对称栅极进行FDTD模拟, 频率范围为0.02~0.5 THz, 优化设计参数, 形成非对称性耦合光场。如图3(c)所示, 光电流与栅压呈非线性关系, 由于该器件存在不对称的边界条件, 所以该器件光电流产生中可能存在光热电效应和等离子体波自混频效应两种机制。

光热电效应是通过非零的塞贝克系数(S)下的温度梯度或局域塞贝克系数的差异而产生的^[14], 光热电响应公式: $V = -S \times \nabla T$, 由于不对称栅结构使热载流子非对称分布, 导致直接的光电流生成。栅极电压通过调控沟道两端石墨烯的费米能级, 进而

改变石墨烯两端的塞贝克系数, 从而进一步促进热电流的产生。

在太赫兹波辐射下, 太赫兹波经特殊设计的太赫兹蝶形天线在电子沟道内感应出水平和垂直的电场, 分别调控着电子的漂移速度和电子浓度, 引起太赫兹波的混频, 从而在电子沟道内产生定向的混频电流^[15]。等离子体波自混频效应光电流与电导率 σ 关于栅压 V_g 的导数成正比: $I_{\text{ph}} \propto (1/\sigma) d\sigma/dV_g$, 对于自混频效应产生的光电流, 应该在狄拉克点附近, 电流方向发生反转^[16-17]。即在图3(b)中光电流应该在 $V_g=2.4\text{ V}$ 随着导数 $d\sigma/dV_g$ 的变化而变化, 在图3(c)显示的光电流中也发生了变化。说明可能存在等离子体波自混频效应。

图3(d-e)说明了在0.12 THz和0.29 THz波段辐射下, 响应率随栅压的非线性依赖关系。器件响应率可用 $R_A = I_{\text{ph}}/P$ 计算, I_{ph} 表示光照下的电流, P 为入射功率。通过顶栅的调控, 响应率有接近5倍的变化, 进一步证明了器件的高灵敏度。该器件还可以在0.12 THz到0.29 THz的范围内保持快速稳定的光学响应, 如图3(f)所示, 证明了器件在宽带探测应用方面的前景。

在0.12 THz和0.29 THz波段辐射下, 改变器件的两端电压, 记录每个电压的光电流数值, 如图4(a)所示, 在栅压为0 V时, 器件的光电流与偏压电压呈线性关系, 光电流随着偏置电压的增大而线性

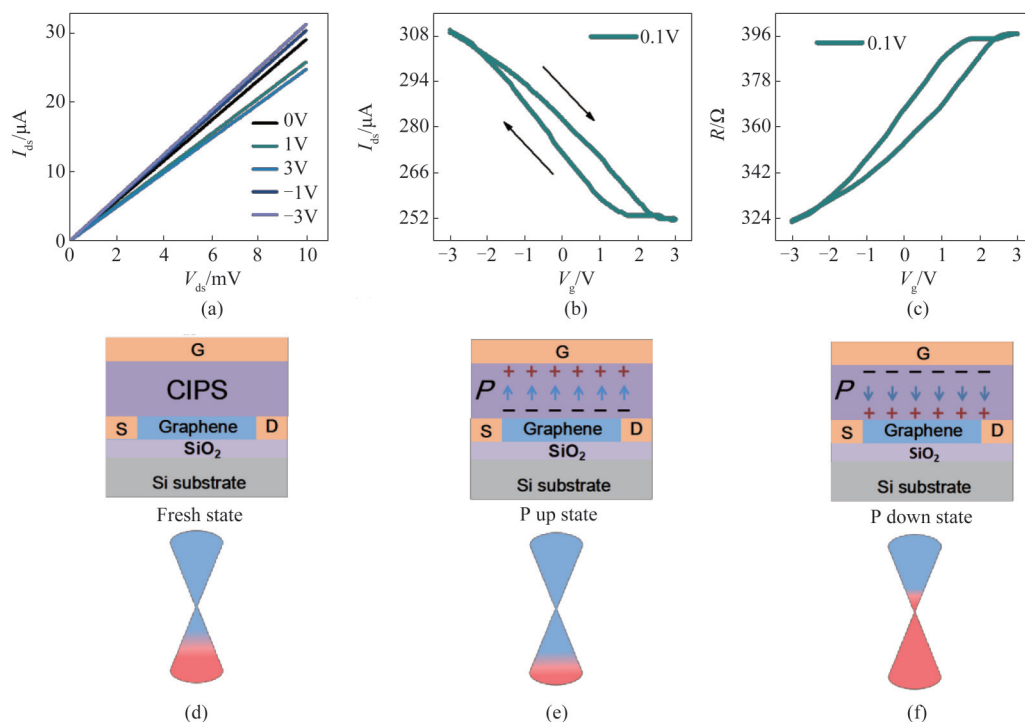


图2 (a) 器件在栅压为 0 V、 ± 1 V 和 ± 3 V 下的输出特性曲线, (b-c) 器件在偏置电压为 0.1 V 的转移特性曲线, (d-f) 在 Fresh、 P_{up} 和 P_{down} 状态下, CIPS 极化的能带图。

Fig. 2 (a) Output characteristic curves of the device under a gate voltage of 0 V, ± 1 V and ± 3 V, (b-c) the transfer curves of the device under a bias voltage of 0.1 V, (d-f) the energy band diagrams of CIPS polarization in Fresh, P_{up} and P_{down} states.

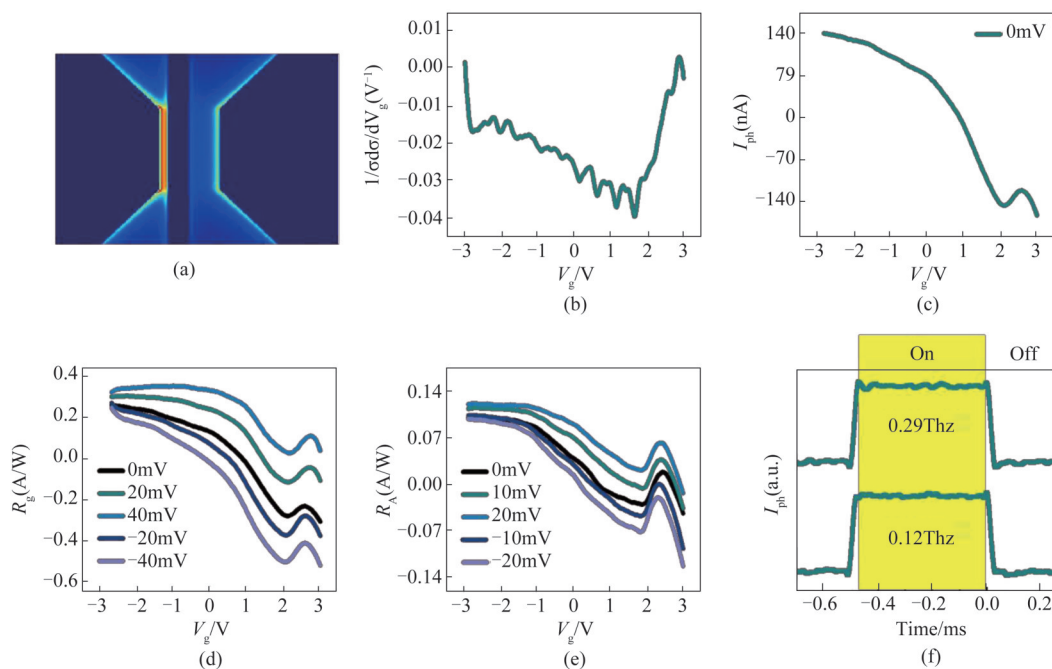


图3 (a) FDTD模拟得出的太赫兹电场分布图, (b) $(1/\sigma)d\sigma/dV_g$ 与栅压的关系, (c) 器件在 0.12 THz 波段辐射下, 光电流与栅压的关系, (d) 器件在 0.12 THz 波段辐射下, 响应率与栅压的关系, (e) 器件在 0.29 THz 波段辐射下, 响应率与栅压的关系, (f) 时间分辨的光响应波形图

Fig. 3 (a) the distribution of the terahertz electric field of the bow-tie antenna, (b) relationship of $(1/\sigma)d\sigma/dV_g$ and gate voltage, (c) relationship of the device photocurrent and gate voltage at 0.12 THz, (d) relationship of the device response rate and gate voltage at 0.12 THz, (e) relationship of the device response rate and gate voltage at 0.29 THz, (f) Time-resolved light response waveform

增大,由此可以说明太赫兹探测器可以通过偏置电压来提高器件性能。器件在太赫兹照射下产生的热载流子在外电场的作用下加速,同时快速地被电极收集,这就是光电导增益效应^[18]。器件的响应率与偏置电压也呈线性关系,如图4(b)所示,在0.29 THz波段辐射下,器件在100 mV的偏置电压下仍可达到0.18 A/W的响应率,大于常规的石墨烯太赫兹探测器^[19]。

响应时间是光电探测器的重要参数之一,反映了光电探测器的响应速度。它包括上升时间和下降时间,反映了光电探测器的响应速度。通常定义

为从净光电流的10%至90%以及90%至10%的测量时间。利用示波器来采集实时的零偏光电流随时间变化,如图4(c)所示,在1 kHz的调制频率下,器件的上升/下降时间分别是1.67 μ s和6.3 μ s,快于常规二维材料的光电探测器。图4(d)显示了探测器的光电流与入射功率之间的关系,拟合表明光电流与入射功率接近线性依赖关系。

另一个说明探测器灵敏度的重要性能参数是等效噪声功率(NEP), $NEP = V_N/R_V$, V_N 是噪声谱密度, R_V 是电压响应率。光电探测器中存在着许多内部噪声,主要有焦耳热噪声(N_j)、散粒噪声和 $1/f$ 噪

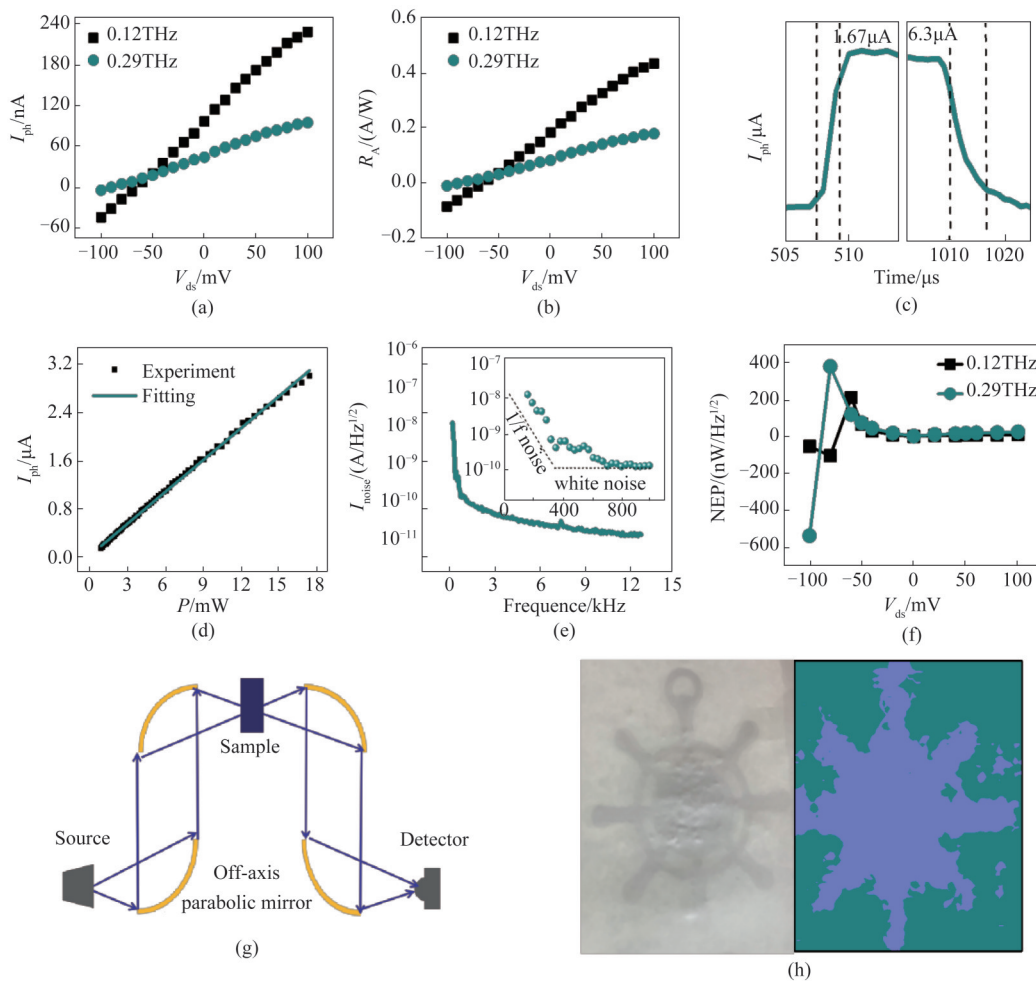


图4 (a) 器件在0.12 THz和0.29 THz波段辐射下,光电流与偏置电压的关系,(b) 器件在0.12 THz和0.29 THz波段辐射下,响应率与偏置电压的关系,(c) 器件的响应时间,(d) 器件在0.04 THz波段辐射下,光电流与载波功率的关系,(e) 器件的噪声谱,(f) 器件在0.12 THz和0.29 THz波段辐射下,噪声等效功率(NEP)与偏置电压的关系,(g) 太赫兹透射扫描成像系统,(h) 在室温下对物品的透射成像结果图。

Fig. 4 (a) relationship of the device photocurrent and bias voltage at 0.12 THz and 0.29 THz, (b) relationship of the device response rate and bias voltage at 0.12 THz and 0.29 THz, (c) the response time of the device, (d) relationship of the device photocurrent and photo power at 0.04 THz, (e) noise spectra of the device, (f) relationship of the NEP and bias voltage at 0.12 THz and 0.29 THz, (g) Schematic diagram of the terahertz transmission scanning imaging system, (h) Optical image of article and its THz imaging.

声^[20-21]。散粒噪声是探测器在光探测过程中光电子或者光生载流子随机引起的。因为零偏下工作的器件,散粒噪声小于热噪声几个量级,所以可以忽略不计。并且我们测试的调制频率大于 200 Hz,因此 $1/f$ 噪声也忽略不计。NEP 值越小,说明探测器的性能越优。图 4(e)是在零偏下的噪声谱,图 4(f)是不同偏压下的等效噪声功率,在零偏时,噪声等效功率仅为 $1.78 \text{ nW/Hz}^{1/2}$ 。

图 4(g)是单元像素扫描成像系统示意图,该系统能够通过离轴抛物镜对太赫兹波准直聚焦实现二维成像。为了探索器件的高频太赫兹成像的可行性,以 0.29 THz 作为光束聚焦到物品上,取点数即像素点为 100×100 ,每个点的积分时间为 20 ms。如图 4(f)所示,可以清晰得看到物品的轮廓,这表明器件具有很高的检测信噪比和空间分辨率,这为太赫兹快速扫描成像系统的建立打下了坚实的基础。

3 结论

综上,展示了一种在室温工作下石墨烯太赫兹探测器,通过二维铁电调控和优化亚波长结构增强石墨烯探测,提高了器件的灵敏度,同时也探究了在太赫兹波段的响应机制。在室温零偏下,二维铁电材料调控下的石墨烯探测器在 0.29 THz 波段辐射下具有 0.12 A/W 的响应率,且噪声等效功率为 $1.78 \text{ nW/Hz}^{1/2}$,这些结果表明二维铁电材料调控下的石墨烯探测器在未来的太赫兹探测领域具有潜在的应用。

References

- [1] Rogalski A, Sizov F. Terahertz detectors and focal plane arrays[J]. *Opto-electronics Review*, 2011, **19**(3):346-404.
- [2] Tonouchi M. Cutting-edge terahertz technology[J]. *Nature Photonics*, 2007, **1**(2):97-105.
- [3] Sizov F F, Reva V P, Golenkov A G, et al. Uncooled detectors challenges for THz/sub-THz arrays imaging[J]. *Journal of Infrared Millimeter & Terahertz Waves*, 2011, **32**(10):1192-1206.
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science (New York, N.Y.)*, 2004, **306**(5696):666-669.
- [5] Avouris P, Chen Z, Perebeinos V. Carbon-based electronics[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, **2**(10):605-615.
- [6] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid State Communications*, 2008, **146**(9):351-355.
- [7] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine Structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, **320**(5881):1308.
- [8] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, **6**(3):183-191.
- [9] Wang X, Wang P, Wang J, et al. Ultrasensitive and broadband MoS_2 photodetector driven by ferroelectrics[J]. *Advanced Materials*, 2015, **27**(42):6575-6581.
- [10] Wan S, Li Y, Li W, et al. Nonvolatile ferroelectric memory effect in ultrathin $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(20):1808606.1-1808606.7.
- [11] Wang S, Liu L, Gan L, et al. Two-dimensional ferroelectric channel transistors integrating ultra-fast memory and neural computing[J]. *Nature Communications*, 2021, **12**(1):53.
- [12] Liu F, You L, Seyler K L, et al. Room-temperature ferroelectricity in CuInP_2S_6 ultrathin flakes[J]. *Nature Communications*, 2016, **7**(1):12357.
- [13] Li Y, Fu J, Mao X, et al. Enhanced bulk photovoltaic effect in two-dimensional ferroelectric CuInP_2S_6 [J]. *Nature Communications*, 2021, **12**(1):5896.
- [14] Snyder G J, Snyder A H. Figure of merit ZT of a thermoelectric device defined from materials properties[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, **10**(11):2280-2283.
- [15] Gutin A, Kachorovskii V, Muraviev A, et al. Plasmonic terahertz detector response at high intensities[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, **112**(1):014508.
- [16] Vicarelli L, Vitiello M S, Coquillat D, et al. Graphene field-effect transistors as room-temperature terahertz detectors[J]. *Nature Materials*, 2012, **11**(10):865-871.
- [17] Muraviev A V, Rumyantsev S L, Liu G, et al. Plasmonic and bolometric terahertz detection by graphene field-effect transistor[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **103**(18):181114-1-181114-4.
- [18] Nguyen T K, Kim W T, Kang B J, et al. Photoconductive dipole antennas for efficient terahertz receiver[J]. *Optics Communications*, 2017, **383**:50-56.
- [19] Spirito D, Coquillat D, Bonis S, et al. High performance bilayer-graphene Terahertz detectors[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**(6):97-105.
- [20] Parmentier F D, Serkovic-Loli L N, Roulleau P, et al. Photon-assisted shot noise in graphene in the terahertz range[J]. *Physical Review Letters*, 2016, **116**(22):227401.
- [21] Balandin A A. Low-frequency $1/f$ noise in graphene devices[J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, **8**(8):549-555.